

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-128957

⑬ Int. Cl. 5

C 08 L 53/02
25/04
53/02識別記号 庁内整理番号
LLY A 7142-4J
LDX 7445-4J
LLZ B 7142-4J*

⑬ 公開 平成3年(1991)5月31日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全23頁)

⑭ 発明の名称 热可塑性エラストマー組成物

⑫ 特 願 平2-110477

⑫ 出 願 平2(1990)4月27日

優先権主張 ⑫ 平1(1989)7月17日 ⑬ 日本 (JP) ⑫ 特願 平1-182612

⑫ 発明者 今井 高照 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑫ 発明者 永野 政信 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑫ 発明者 馬渡 政明 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑫ 出願人 日本合成ゴム株式会社

⑭ 代理人 弁理士 白井 重隆

最終頁に統く

明細書

1. 発明の名称

热可塑性エラストマー組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (イ) 1,2-ビニル結合含量が20%以下であるポリブタジエンブロックセグメント (C)、ポリブタジエンあるいはビニル芳香族化合物-ブタジエン共重合体であって、ブタジエン部分の1,2-ビニル結合含量が25~95%であるブロックセグメント (D) からなり、かつブロック構造がC-(D-C)_nまたは(C-D)_m (ただし、nは1以上、mは2以上)で表される直鎖状あるいは分岐状のブロック共重合体のブタジエン部分を90%以上水素添加してなる水添ジエン系重合体99~1重量部、

(ロ) 热可塑性樹脂および/またはゴム質重合体1~99重量部、を含有する热可塑性エラストマー組成物。

(2) 請求項1記載の(イ)成分、および(ロ)成分としてゴム質重合体を含有し、かつ該ゴム質重合

体の架橋剤を配合し、剪断変形を与えるながら反応させて該ゴム質重合体の少なくとも10重量%がゲル化されてなる热可塑性エラストマー組成物。

(3) 請求項1記載の(イ)成分と热可塑性樹脂を10重量%以上含有する(ロ)成分とを、架橋剤の存在下に剪断変形を与えるながら反応させて(イ)成分とゴム質重合体との合計量の少なくとも10重量%がゲル化されてなる热可塑性エラストマー組成物。

(4) 請求項1記載の(イ)成分10~90重量部、(ロ)成分としてポリオレフィン系樹脂90~10重量部、およびさらに(ハ)成分として非芳香族系プロセス油を(イ)成分と(ロ)成分の合計量100重量部に対して1~300重量部含有する热可塑性エラストマー組成物。

(5) 請求項4記載の組成物を、(イ)成分の架橋剤の存在下に剪断変形を与えるながら反応させ、(イ)成分の少なくとも10重量%がゲル化されてなる热可塑性エラストマー組成物。

(6) 請求項1記載の(イ)成分5~95重量部、

(ロ) 成分としてポリオレフィン系樹脂 10 ~ 90 重量% とオレフィン系共重合ゴム 90 ~ 10 重量% からなる成分 95 ~ 5 重量部、およびさらに (ハ) 成分として非芳香族系プロセス油を (イ) 成分と (ロ) 成分の合計量 100 重量部に対して 1 ~ 400 重量部含有する熱可塑性エラストマー組成物。

(7) 請求項 6 記載の組成物を、(ロ) 成分中のオレフィン系共重合ゴムを架橋する架橋剤の存在下に剪断変形を与えるながら反応させ、(ロ) オレフィン系共重合ゴム中の少なくとも 10 重量% がゲル化されてなる熱可塑性エラストマー組成物。

(8) 請求項 1 記載の (イ) 成分 5 ~ 95 重量部、(ロ) 成分として (A) カルボン酸誘導体および / またはエポキシ誘導体からなる成分を共重合あるいはグラフトしたオレフィン系重合体、またはこの該重合体に他の重合体がグラフト状あるいはブロック状に結合した重合体、(B) ポリアミド系重合体およびポリエスチル系重合体の群から選ばれた少なくとも 1 種の重合体 (ただし、(ロ)

成分中の (A) 成分の量は、50 重量% 以下) 95 ~ 5 重量部、およびさらに (ハ) 成分として軟化剤を (イ) 成分と (ロ) 成分の合計量 100 重量部に対して 0 ~ 400 重量部含有する熱可塑性エラストマー組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、自動車の内・外装品、各種工業部品などに有用な熱可塑性エラストマー組成物に関し、さらに詳細には優れたゴム的性質を示す熱可塑性エラストマーと結晶性熱可塑性重合体とからなる、加硫ゴムに匹敵する性能を有する熱可塑性エラストマー組成物に関する。

(従来の技術)

従来、1, 2-ビニル構造の少ないポリブタジエンセグメントと 1, 2-ビニル構造の多いポリブタジエンセグメントからなるブロック共重合体のブタジエン部分を水素添加して得られる水素添加ブロック共重合体は公知であり [John Carl Falk and R. J. Schlott, *Macromolecules*, 4,

152 (1971), M. Morton et al., *ACS Symp. Ser.*, 193, 101-18 (1982)]、室温で優れたエラストマー弾性を示す熱可塑性エラストマーであることが知られている。

また、前記水素添加ブロック共重合体は、構造的にはポリエチレン (PE)、エチレン-ブテン共重合ゴム (EB) からなるものとみなされる。

しかしながら、このブロック共重合体からなる熱可塑性エラストマー (以下「E-EB 系 TPE」という) の欠点は、例えば高温での力学的強度の急激な低下などがあり、工業的に実用化されるに至っていないのが現状である。

また、従来よりポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体のポリブタジエン部分を水素添加したブロック共重合体 (以下「SEBS」という) は、E-EB 系 TPE と同様に室温で優れたエラストマー弾性を示す熱可塑性エラストマーであることが知られている。

SEBS 本来の優れたゴム的性能を活用した組成物として、ポリプロピレン、SEBS および軟

化剤よりなる組成物は、エラストマーとしての性能に優れたものとして工業的に利用されているが、高温での圧縮永久歪が不充分であり、また軟化剤を多く配合した低硬度組成物では表面の粘着感があるなどの問題があり、これらの改良が望まれている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、本来優れた熱可塑性エラストマーである E-EB 系 TPE の特性を改善し、工業的に有用な材料を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、(イ) 1, 2-ビニル結合含量が 20% 以下であるポリブタジエンブロックセグメント (C) (以下「ブロック C」という)、ポリブタジエンあるいはビニル芳香族化合物-ブタジエン共重合体であって、ブタジエン部分の 1, 2-ビニル結合含量が 25 ~ 95% であるブロックセグメント (D) (以下「ブロック D」という) からなり、かつブロック構造が C-(D-C)_n

または (C-D) m (ただし、 n は 1 以上、 m は 2 以上) で表される直鎖状あるいは分歧状のブロック共重合体 (以下「ブロック共重合体」という) のブタジエン部分を 90% 以上水素添加してなる水添ジエン系重合体 (以下「(イ) 成分」あるいは「(イ) 水添ジエン系重合体」という) 9.9 ~ 1 重量%、(ロ) 热可塑性樹脂および/またはゴム質重合体 1 ~ 9.9 重量% (以下「(ロ) 成分」または「(ロ) 热可塑性樹脂および/またはゴム質重合体」という)、

を含有する熱可塑性エラストマー組成物 (以下「エラストマー組成物 (I)」) ということがある) を提供するものである。

また、本発明は、前記 (イ) 成分、および (ロ) 成分としてゴム質重合体を含有し、かつ該ゴム質重合体の架橋剤を配合し、剪断変形を与えるながら反応させて該ゴム質重合体の少なくとも 10 重量% がゲル化されてなる熱可塑性エラストマー組成物 (以下「エラストマー組成物 (II)」) ということがある) を提供するものである。

さらに、本発明は、前記 (イ) 成分と熱可塑性樹脂を 10 重量% 以上含有する (ロ) 成分とを、架橋剤の存在下に剪断変形を与えるながら反応させて (イ) 成分とゴム質重合体との合計量の少なくとも 10 重量% がゲル化されてなる熱可塑性エラストマー組成物 (以下「エラストマー組成物 (III)」) ということがある) を提供するものである。

さらに、本発明は、前記 (イ) 成分 1.0 ~ 9.0 重量部、(ロ) 成分としてポリオレフィン系樹脂 9.0 ~ 1.0 重量部、およびさらに (ハ) 成分として非芳香族系プロセス油を (イ) 成分と (ロ) 成分の合計量 1.00 重量部に対して 1 ~ 3.00 重量部含有する熱可塑性エラストマー組成物 (以下「エラストマー組成物 (IV)」) ということがある) を提供するものである。

さらに、本発明は、エラストマー組成物 (IV) を、(イ) 成分の架橋剤の存在下に剪断変形を与えるながら反応させ、(イ) 成分の少なくとも 10 重量% がゲル化されてなる熱可塑性エラストマー組成物 (以下「エラストマー組成物 (V)」) とい

うことがある) を提供するものである。

さらに、本発明は、前記 (イ) 成分 5 ~ 9.5 重量部、(ロ) 成分としてポリオレフィン系樹脂 1.0 ~ 9.0 重量% とオレフィン系共重合ゴム 9.0 ~ 1.0 重量% からなる成分 9.5 ~ 5 重量部、およびさらに (ハ) 成分として非芳香族系プロセス油を (イ) 成分と (ロ) 成分の合計量 1.00 重量部に対して 1 ~ 4.00 重量部含有する熱可塑性エラストマー組成物 (以下「エラストマー組成物 (VI)」) ということがある) を提供するものである。

さらに、本発明は、前記エラストマー組成物 (VI) を、(ロ) 成分中のオレフィン系共重合ゴムを架橋する架橋剤の存在下に剪断変形を与えるながら反応させ、(ロ) オレフィン系共重合ゴムの少なくとも 10 重量% がゲル化されてなる熱可塑性エラストマー組成物 (以下「エラストマー組成物 (VII)」) ということがある) を提供するものである。

さらに、本発明は、前記 (イ) 成分 5 ~ 9.5 重量部、(ロ) 成分として (A) カルボン酸誘導体

および/またはエポキシ誘導体からなる成分を共重合あるいはグラフトしたオレフィン系重合体、またはこの該重合体に他の重合体がグラフト状あるいはブロック状に結合した重合体、(B) ポリアミド系重合体およびポリエステル系重合体の群から選ばれた少なくとも 1 種の重合体 (ただし、(ロ) 成分中の (A) 成分の量は、5.0 重量% 以下) 9.5 ~ 5 重量部、およびさらに (ハ) 成分として軟化剤を (イ) 成分と (ロ) 成分の合計量 1.00 重量部に対して 0 ~ 4.00 重量部含有する熱可塑性エラストマー組成物 (以下「エラストマー組成物 (VIII)」) ということがある) を提供するものである。

まず、本発明に使用される (イ) 水添ジエン系重合体は、1, 2-ビニル結合含量が 20% 以下であるポリブタジエンブロックセグメント (C) と、ポリブタジエンあるいはビニル芳香族化合物-ブタジエン共重合体であって、ブタジエン部分の 1, 2-ビニル結合含量が 25 ~ 95% であるブロックセグメント (D) からなり、かつブロック

ク構造が $C - (D - C)^n$ または $(C - D)^m$ (ただし、 n は 1 以上、 m は 2 以上) で表される直鎖状あるいは分歧状のブロック共重合体のブタジエン部分を 90% 以上水素添加することによって得られるものである。

(イ) 成分中のブロック C は、水素添加により通常の低密度ポリエチレン (LDPE) に類似の構造を示す結晶性のブロックセグメントとなる。

ブロック C 中の 1, 2-ビニル構造は、通常、20% 以下であるが、好ましくは 18% 以下、さらに好ましくは 15% 以下であることが望ましい。

ブロック C の 1, 2-ビニル構造が 20% を超えた場合には、水素添加後の結晶融点の降下が著しく、(イ) 成分の力学的性質が劣るために好ましくない。

また、ブロック D は、ポリブタジエンあるいはビニル芳香族化合物-ブタジエン共重合体であり、水素添加によりゴム状のエチレシーブテン共重合体あるいはビニル芳香族化合物-エチレン-ブテン共重合体と類似の構造を示すブロックセグメント

となる。

ここで、ブロック D に使用されるビニル芳香族化合物としては、ステレン、1-エーブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、N, N-ジエチル- β -アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル- β -アミノエチルスチレン、ビニルビリジンなどが挙げられ、特にステレン、 α -メチルスチレンが好ましい。このビニル芳香族化合物の使用量は、ブロック D を構成する単量体の 35 重量% 以下、好ましくは 30 重量% 以下、さらに好ましくは 25 重量% 以下であり、35 重量% を超えるとブロック D のガラス転移温度が上昇し、(イ) 成分の力学的性質が劣るために好ましくない。

また、ブロック D のブタジエン部分の 1, 2-ビニル構造は、通常、25~95%、好ましくは 25~75%、さらに好ましくは 25~55% であり、25% 未満あるいは 95% を超えると、水素添加後、それぞれポリエチレン連鎖、ポリブ

1 1

ン-1 連鎖に由来する結晶構造を示し、樹脂状の性状となり、(イ) 成分の力学的性質が劣るために好ましくない。

(イ) 成分中に占めるブロック C およびブロック D の比率は、通常、ブロック C 5~90 重量%、ブロック D 95~10 重量%、好ましくはブロック C 10~85 重量%、ブロック D 90~15 重量% である。ブロック C が 5 重量% 未満、ブロック D が 95 重量% を超えた場合には、結晶性のブロックセグメントが不足し、(イ) 成分の力学的性質が劣るために好ましくない。また、ブロック C が 90 重量% を超え、ブロック D が 10 重量% 未満の場合には、(イ) 成分の硬度が上昇し、熱可塑性エラストマーとして不適当になるので好ましくない。

さらに、本発明で使用される (イ) 水添ジエン系重合体は、ブロック C およびブロック D のブタジエン部分の二重結合の少なくとも 90%、好ましくは 95~100% が水添されて飽和されていることが必要であり、90% 未満では耐熱性、耐

1 2

候性、耐オゾン性に劣るものとなる。

なお、ブロック C およびブロック D の重量平均分子量は、通常、5,000 以上、好ましくは 10,000 以上、さらに好ましくは 15,000 以上であることが望ましく、5,000 未満では (イ) 成分の力学的性質が劣るために好ましくない。

本発明の (イ) 水添ジエン系重合体は、ブロック C、ブロック D を有機溶媒中でリビングアニオン重合し、ブロック共重合体を得たのち、さらにこのブロック共重合体を水素添加することによって得られる。

前記有機溶媒としては、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレンなどの炭化水素溶媒が用いられる。

重合開始剤である有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物が好ましい。

この有機リチウム化合物としては、有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリ

1 3

—546—

1 4

リチウム化合物が用いられる。これらの具体例としては、エチルリチウム、n-ブロビルリチウム、イソブロビルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルリチウム、イソブレニルジリチウムなどが挙げられ、単量体100重量部当たり0.02～0.2重量部の量で用いられる。

また、この際、ミクロ構造、すなわち共役ジエン部分のビニル結合含量の調節剤としてルイス塩基、例えばエーテル、アミンなど、具体的にはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、プロピルエーテル、ブチルエーテル、高級エーテル、またエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのポリエチレングリコールのエーテル誘導体、アミンとしてはテトラメチルエチレンジアミン、ビリジン、トリブチルアミンなどの第3級アミンなどが挙げられ、前記有機

溶媒とともに用いられる。

さらに、重合反応は、通常、-30℃～150℃で実施される。さらに、重合は、一定温度にコントロールして実施しても、また熱除去をしないで上昇温度下にて実施してもよい。

ブロック共重合体にする方法は、いかなる方法でもよいが、一般に前記有機溶媒中で、前記アルカリ金属化合物などの重合開始剤を用いて、まずブロックCを重合し、続いてブロックDを重合する。

このようにして得られるブロック共重合体は、カップリング剤を添加することにより下記一般式で表されるような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。

$C - (D - C)_n$

$(C - D)_m$

(式中、nは1以上、好ましくは2～4の整数を、またmは2以上、好ましくは2～4の整数を示す。)

この際のカップリング剤としては、例えばジビン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロ

15

16

ロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1,2-ジプロムエタン、1,4-クロルメチルベンゼン、ビス(トリクロルシリル)エタン、エボキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1,2,4-ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。

このブロック共重合体中のビニル芳香族化合物の結合含量は、各段階における重合時のモノマーの供給量で調節され、共役ジエンのビニル結合含量は、前記ミクロ調整剤の成分を变量することにより調節される。さらに、重量数平均分子量は、重合開始剤、例えばn-ブチルリチウムの添加量で調節される。

本発明で使用されるブロック共重合体の製造方法について、さらに具体的に説明すると、まずブロック共重合体を得るには、例えばsec-ブチルリチウムなどの有機リチウム化合物を開始剤とし真空下あるいは高純度窒素気流下、第1段目にベンゼンあるいはシクロヘキサンなどの有機溶媒

を重合溶媒として1,3-ブタジエンを重合することにより、ブロックCとなる低ビニルポリブタジエンブロックを重合し、続いてテトラヒドロフランあるいはジエチルエーテルなどのミクロ調整剤および第2段目用の1,3-ブタジエンを添加し、重合完結後、ジメチルジクロロシランなどのカップリング剤を計算量添加し、C-Dジブロックポリマーをカップリングすることにより、C-D-Cからなるトリブロックポリマーが得られる。

また、多官能性のカップリング剤を使用することにより、複数のC-Dブロックを枝状に持つ分岐状マルチブロックポリマーが得られる。

ここで、第1段目終了時に適当量の重合液をサンプルし、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定することにより、ブロックCの分子量が求められる。同様に、第2段目の終了時のサンプルのGPC測定により得られる分子量値から、第1段目の分子量を差し引くことにより、第2段目の分子量が求められる。従って、C-D-Cトリブロックポリマーの場合のブ

17

18

ロックDの分子量は、GPC測定から求められた第2段目の分子量の2倍となる。

以上のようにして重合されたブロック共重合体を水素添加することにより、本発明で使用される(I)水添ジエン系重合体が得られる。

本発明の水添ジエン系共重合体は、このようにして得られるブロック共重合体を、不活性溶媒中に溶解し、20～150°C、1～100kg/cm²の加圧水素下で水素化触媒の存在下で行われる。

水素化に使用される不活性溶媒としては、ヘキサン、ヘブタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどの炭化水素溶媒、またはメチルエチルケトン、酢酸エチル、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの極性溶媒が挙げられる。

また、水素化触媒としては、ジシクロベンタジエニルチタンハライド、有機カルボン酸ニッケル、有機カルボン酸ニッケルと周期律表第I～III族の有機金属化合物からなる水素化触媒、カーボン、シリカ、ケイソウ土などで担持されたニッケル、

白金、パラジウム、ルテニウム、レニウム、ロジウム金属触媒やコバルト、ニッケル、ロジウム、ルテニウム錯体、あるいはリチウムアルミニウムハイドライド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、さらにはZr-Ti-Fe-V-Cr合金、Zr-Ti-Nb-Fe-V-Cr合金、LaNi₅合金などの水素貯蔵合金などが挙げられる。

これらの水素化触媒のうちでも、有機リチウムとコバルトの有機カルボン酸塩からなる触媒、例えばカーブチルリチウムとコバルトオクテートからなる触媒が好ましい。この場合、Li/C比(モル比)=2.0～2.5/1が適当である。

本発明の(I)水添ジエン系重合体のブタジエン部分の二重結合の水添率は、水素化触媒、水素化化合物の添加量、または水素添加反応時における水素圧力、反応時間を変えることにより調節される。

水素化されたブロック共重合体溶液からは、触媒の残渣を除去し、フェノール系またはアミン系

の老化防止剤を添加し、重合体溶液から水添ジエン系重合体を容易に単離することができる。

(I)水添ジエン系重合体の単離は、例えば重合体溶液に、アセトンまたはアルコールなどを加えて沈殿させる方法、重合体溶液を熱湯中に攪拌下、投入し溶媒を蒸留除去する方法などで行うことができる。

次に、本発明に使用される(ロ)成分中の熱可塑性樹脂は、加熱により溶融し、任意の形状に成形し得るものと総称する。この熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチene-1、ポリメチルベンゼン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのオレフィン系樹脂およびこれらのカルボン酸誘導体あるいはエポキシ誘導体による変性物、ナイロン4,6、ナイロン6、ナイロン6,6などのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレングリコールテレフタレートなどのポリエステル樹脂、あるいはポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマーなどの結晶性熱可塑性重合体、例えば特開平1-

240517号公報、特開平1-32625号公報に開示されているノルボルネン誘導体の開環重合体の水素添加物、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、MBS樹脂などのゴム変性重合体、アクリロニトリル-ステレン共重合体、ステレン-メチルメタクリレート共重合体、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイドなどの非晶性熱可塑性重合体、あるいは炭素数2～8のα-モノオレフィンを主たる繰り返し構造単位とする重合単位に他の重合体がグラフト重合したグラフト重合体、例えばエチレン-プロピレン共重合体にアクリロニトリル-ステレン共重合体がグラフト重合したグラフト重合体、エチレン-ブテン共重合体にアクリロニトリル-ステレン共重合体がグラフト重合したグラフト重合体、エチレン-ブテン共重合体にブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体がグラフト重合したグラフト重合体、エチレン-ブテン共重合体にメチルメタクリレート共重合体がグラフト重合したグラフト重合体、エチ

チレンーグリシル(メタ)アクリレート共重合体にメチルメタクリレート重合体がグラフト重合したグラフト重合体、エチレンーグリシル(メタ)アクリレート共重合体にアクリロニトリルースチレン共重合体がグラフト重合したグラフト重合体、特公昭63-32095号公報などに開示されているようなスチレンーブタジエン共重合体の水素添加物にアクリロニトリルースチレン共重合体がグラフト重合したグラフト重合体などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂のなかでも、好ましくは結晶性熱可塑性重合体および炭素数2~8の α -モノオレフィンを主たる繰り返し構造単位とする重合体に他の重合体がグラフト重合したグラフト重合体が挙げられる。

また、(ロ)成分を構成する他方の成分であるゴム質重合体とは、天然ゴムおよび合成ゴムを総称するものである。このゴム質重合体の具体例としては、スチレンーブタジエンゴムおよびその水素添加物、イソブレンゴム、ニトリルゴムおよびその水素添加物、クロロブレンゴム、ブチルゴム、

エチレンーブロビレンゴム、エチレンーブロビレンジエンゴム、エチレンーブテンゴム、エチレンーブテンジエンゴム、アクリルゴム、 α 、 β -不飽和ニトリルーアクリル酸エステルー共役ジエン共重合ゴム、塩素化ポリエチレンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、スチレンーブタジエンプロック重合体およびの水素添加物などが代表的なものとして挙げられる。これらのゴム質重合体のなかでも、好ましくはスチレンーブタジエンゴムの水素添加物、ニトリルゴムの水素添加物、エチレンーブロビレンゴム、エチレンーブロビレンジエンゴム、エチレンーブテンゴム、エチレンーブテンジエンゴム、アクリルゴム、塩素化ポリエチレンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、スチレンーブタジエンプロック重合体の水素添加物、 α 、 β -不飽和ニトリルーアクリル酸エステルー共役ジエン共重合ゴムなどの、本質的に飽和あるいは不飽和度の小さいゴム、およびこれらに官能基を付与した変性ゴムである。

23

本発明の熱可塑性エラストマー組成物(Ⅰ)は、前記(イ)水添ジエン系重合体と、(ロ)熱可塑性樹脂および/またはゴム質重合体とを主成分とするが、その配合割合は、(イ)成分99~1重量部、好ましくは95~5重量部、さらに好ましくは90~10重量部、(ロ)成分1~99重量部、好ましくは5~95重量部、さらに好ましくは10~90重量部(ただし、(イ)+(ロ)=100重量部)である。

ここで、(イ)成分が99重量部を超えた場合には、物性の改良効果が不充分であり、一方1重量部未満ではエラストマーとしての種々の物性が劣るので好ましくない。また、(ロ)成分が1重量部未満では(ロ)成分の添加による物性の改善効果が認められず、一方99重量部を超えて使用すると熱可塑性エラストマーとしての特徴を失うことになるので好ましくない。

本発明に使用される(ロ)成分は、非常に幅広い範囲のものであるが、その理由は(イ)成分である水添ジエン系重合体(E-EB系TPE)が

24

ゴム状の極めた柔軟な形態から、樹脂の硬い形態まで幅広く変化するためである。

従って、(ロ)成分として、熱可塑性樹脂を用いるか、ゴム質重合体を用いるか、あるいは両者を混合して用いるかは、主として(イ)成分の性状と得ようとする組成物の目的によるものである。より具体的には、通常、(イ)成分中のブロックCが40重量%以下であれば、(イ)成分はゴム状の柔軟な性状を示すため、(ロ)成分として熱可塑性樹脂を配合し、バランスのとれた熱可塑性エラストマー組成物を得るよう設計を行うことが望ましい。

一方、(イ)成分中のブロックCが60重量%以上であれば、(イ)成分は比較的樹脂の性質を示すため、(ロ)成分としてゴム質重合体を配合し、熱可塑性エラストマーとしての設計を行うことが望ましい。

(イ)成分中のブロックCの含量が40重量%を超える60重量%未満であれば、(ロ)成分として熱可塑性樹脂およびゴム質重合体を併用して

25

26

総合的にバランスのとれた熱可塑性エラストマーとして設計することが望ましい。

以上の（イ）成分と（ロ）成分の組み合わせの内容については、（イ）成分の性状と（ロ）成分である使用される重合体の関係を一般化して述べたものであって、本発明の組成物は前記の内容に限定されるものではなく、目的に応じて（ロ）成分の内容を選択することができる。

また、（ロ）成分で用いられる重合体は、複数の熱可塑性樹脂および／または複数のゴム質重合体を混合して使用してもよい。

さらに、（ロ）成分として熱可塑性樹脂およびゴム質重合体を併用して用いる場合には、それぞれを任意の割合で目的とする最終組成物の性能に応じて使用することができる。

さらに、本発明では、（イ）成分である水添ジエン系重合体の固有の性質、すなわち異種高分子間の相溶化剤として働くという性質を生かして、組成物の設計を行うこともできる。一般に、ブロック重合体を相溶化剤として使用する場合には、

その添加量は数重量%程度で充分であることが知られている。本発明の（イ）成分の最低使用量が1重量%であるのは、（イ）成分を相溶化剤として使用することを考慮しているためである。

すなわち、（イ）成分を相溶化剤として用いる場合には、（ロ）成分として熱可塑性樹脂およびゴム質重合体を併用する。

ここで、（イ）成分が相溶化剤として効果的に作用するのは、特定の熱可塑性樹脂と特定のゴム質重合体の組み合わせからなるものが挙げられる。

この場合、例えば熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1などのポリオレフィン系樹脂、炭素数2～8のα-モノオレフィンを主たる構成物質とする重合体に他の重合体がグラフト重合したグラフト重合体などが挙げられる。また、この場合のゴム質重合体としては、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレンジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴムなどのモノオレフィン系共重合ゴム、塩素化ポリエチレンゴム、ス

チレン-ブタジエンゴムの水素添加物、ニトリルゴムの水素添加物、ステレン-ブタジエンブロック重合体の水素添加物などを挙げることができる。

（イ）成分を相溶化剤として使用する場合でも、前記以外の熱可塑性樹脂および／またはゴム質重合体が配合されていてもよい。

次に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、前記（イ）～（ロ）成分を含有してなるが、（ロ）成分としてゴム質重合体を必須成分として含有し、かつ該ゴム質重合体の架橋剤を配合し、剪断変形を与えるながら反応させて該ゴム質重合体の少なくとも10重量%がゲル化させると、力学的に優れた性質を示すエラストマー組成物（エラストマー組成物（Ⅱ））が得られる。

ここで、使用される架橋剤としては、通常のゴムの架橋に使用されるもの、例えば「架橋剤ハンドブック」（山下晋三、金子東助著、大成社刊）などに記載のものが使用できる。

この好みの架橋剤としては、イオウ、イオウ化合物、p-ベンゾキノンジオキシム、p,p'

ジベンゾイルキノンジオキシム、4,4'-ジオービス(ジモルホリン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン、テトラクロロベンゾキノン、アルキルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、臭素化アルキルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂などの樹脂架橋剤、アンモニウムベンゾエート、ビスマレイミド化合物、ジエボキシ化合物、ジカルボン酸化合物、ジオール化合物、ジアミン化合物、アミノ樹脂、有機金属塩、金属アルコキシド、有機金属化合物、有機過酸化物などが挙げられる。

これらの架橋剤は、単独あるいは混合して使用することができる。また、架橋剤の種類によつては、他の化合物と組み合わせて使用することによりさらに効率よく架橋が進行する場合がある。

特に、イオウあるいはイオウ化合物を架橋剤として使用する場合には、イオウの架橋反応を促進する加硫促進剤、加硫促進助剤、活性剤を併用することが望ましく、適切な組み合わせ、使用量などは、例えば前述の文献を活用して決定することができる。

また、有機過酸化物を架橋剤として用いる場合には、架橋助剤を併用する方法が好ましい。

この架橋助剤としては、イオウ、ジベンタメチレンチウラムベンタスルフィド、メルカドベンゾチアゾールなどのイオウ化合物、オキシムニトロソ化合物、エチレングリコールジメタクリレート、アリールメタクリレート、トリアリールシアヌレート、ジアリールフタレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルアジペート、無水マレイン酸、ビスマレイミド化合物、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼンなどの单量体類、液状ポリブタジエン、液状スチレン-1-ブタジエン共重合体、ポリ1,2-ブタジエンなどのポリマー類が挙げられる。

使用する架橋剤は、(ロ)成分中のゴム質重合体の性状を充分に考慮して決定することが望ましいが、以下の点を留意して決定する必要がある。

すなわち、本発明で使用される(イ)水添ジエン系重合体は、本質的に α -モノオレフィンからなるほぼ飽和の重合体であるとみなせる。

3 1

ハロゲン基、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基またはスルホネート基などを含有するものを使用し、該官能基と反応する成分を架橋剤として使用する方法が挙げられる。この官能基を含有するゴム質重合体としては、例えば官能基を有する单量体を共重合する方法、あるいは既知のグラフト反応によってゴム質重合体に導入する方法などが挙げられる。この際、架橋剤として使用される成分は、ゴム質重合体中の官能基と置換反応を行う多官能性の物質であり、低分子物質あるいは高分子量物質であってもよい。

具体的には、カルボキシ基を含有するゴム質重合体は、ジアミノ化合物、ビスオキサゾリン、ジエポキシ化合物、ジオール化合物などによって容易に架橋することができる。

また、無水マレイン酸を官能基として持つゴム質重合体は、ジアミノ化合物が架橋剤として有効である。

さらに、ゴム質重合体が、不飽和結合部分を含む場合には、ジチオール化合物、ビスマレイミド

従って、(ロ)成分中のゴム質重合体が不飽和度の高いものであるならば、架橋剤として高不飽和ゴムに有効なもの、例えば通常のイオウ加硫系、樹脂架橋剤などを選択することにより、ゴム質重合体を優先的に架橋させることができる。

しかしながら、(ロ)成分中のゴム質重合体が本質的に飽和の重合体、特に α -モノオレフィンからなる共重合ゴム、あるいは不飽和度の少ないものである場合には、架橋剤種類および使用量によっては、ゴム質重合体の架橋のみならず、(イ)水添ジエン系重合体をも架橋してしまう可能性がある。例えば、有機過酸化物を架橋剤として、多量に使用した場合には、(イ)成分をも架橋し、得られる組成物が不溶化してしまう恐れがある。

このような場合には、使用する架橋剤の量を充分に検討することにより解決可能であるが、ゴム質重合体の架橋度を充分に高くできないという限界がある。この根本的な解決方法としては、使用するゴム質重合体として、官能基、例えばカルボキシ基、酸無水物基、ヒドロキシ基、エポキシ基、

3 2

が、架橋剤として使用できる。

さらに、ゴム質重合体として、アクリルゴムあるいはアクリル酸エステルを主たる構成成分とするものを使用する場合には、ジアミノ化合物が有効である。

さらに、塩素化ポリエチレンなどの塩素化された重合体をゴム質重合体として使用する場合には、ジチオール化合物が架橋剤として効果的である。

これらの架橋剤の使用量は、目的とする最終組成物に要求される性能によって適宜定めることができる。適切な架橋系の選択および使用量は、前述の文献などを参考として決定することが望ましい。通常は、ゴム質重合体100重量部に対して架橋剤0.1~8重量部、加硫促進剤0.1~1.0重量部、加硫促進助剤0.5~1.0重量部、活性剤0.5~1.0重量部、架橋助剤0.1~1.0重量部の範囲で適宜使用されるが、(ロ)成分中のゴム質重合体は少なくとも10重量%、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上ゲル化されていることが必要であり、

3 3

3 4

10重量%未満では架橋による力学的性質の向上が不充分であり好ましくない。

ここで、ゴム質重合体のゲル分の測定は、エラストマー組成物(Ⅱ)を調製する条件下において、ゴム質重合体のみの架橋試験を行い、その架橋ゴム質重合体のゲル分で代用した値である。このゲル分測定は、通常、シクロヘキサンを溶媒として用い、70°Cで4時間抽出してゲル分を算出するが、使用するゴム質重合体がシクロヘキサンに不溶の場合には、該ゴム質重合体の良溶媒を使用する。

次に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、前記(イ)～(ロ)成分を含有してなるが、(ロ)成分として熱可塑性樹脂を10重量%以上含有する組成物の場合は、(イ)成分を架橋できる架橋剤の存在下に、(イ)、(ロ)成分を剪断変形を与えたながら反応させ、組成物中のゴム質重合体と(イ)成分との合計量の少なくとも10重量%をゲル化させると、力学的に優れた性質を示すエラストマー組成物(エラストマー組成物(Ⅲ))が

得られる。

エラストマー組成物(Ⅲ)は、エラストマー組成物(Ⅰ)のうち、特に(ロ)成分として熱可塑性樹脂を10重量%以上含有する組成物が、(イ)成分およびゴム質重合体を架橋する成分の存在下で剪断変形(加熱溶融混合)を受けることによって、(イ)成分およびゴム質重合体の少なくとも20重量%がゲル化されてなるものである。

すなわち、エラストマー組成物(Ⅲ)は、本発明の(イ)成分をゴム成分として使用するところに特徴を有する。

エラストマー組成物(Ⅲ)においては、(ロ)成分として熱可塑性樹脂を使用することが必須であり、その使用量は、(ロ)成分中に、少なくとも10重量%、好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは15～70重量%であり、10重量%未満では得られる組成物が熱可塑性を失い、加工性に劣るために好ましくない。

エラストマー組成物(Ⅲ)に使用される熱可塑性樹脂として好ましいものは、ポリエチレン、ポ

リプロピレン、ポリブテン-1などのオレフィン系結晶性熱可塑性重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマーなどの結晶性熱可塑性重合体である。

また、ここで使用される架橋剤は、エラストマー組成物(Ⅱ)に使用される架橋剤のなかから適宜選択することができる。

エラストマー組成物(Ⅲ)では、本質的に飽和のオレフィン系ブロック重合体である(イ)成分をゴム成分として使用することになるから、架橋剤としては、有機過酸化物と架橋助剤からなる系が好ましい。

この有機過酸化物としては、その1分間半波期温度が150°C以上であるものが好ましく、例えば2,5-ジメチル-2,5-ジーテーブチルバーオキシヘキサン、カーブチル-4,4-ジーテーブチルバーオキシバレート、ジクミルバーオキサイド、テーブチルバーオキシベンゾエート、ジーテーブチルバーオキシジーソプロピルベンゼン、テーブチルクミルバーオキサイド、

2,5-ジメチル-2,5-ジーテーブチルバーオキシヘキサン、ジーテーブチルバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジーテーブチルバーオキシヘキシン-3などが好ましい例である。

また、使用する架橋助剤は、ラジカル重合性の单量体、あるいはラジカル架橋性の重合体が好ましい。この架橋助剤としては、ジビニルベンゼン、ビスマレイミド、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンメタクリレート、ベンクエリスリトールトリアクリレート、アルミニウムアクリレート、アルミニウムメタクリレート、亜鉛メタクリレート、亜鉛アクリレート、マグネシウムアクリレート、マグネシウムメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、ジアリルクロレンデート、液状ポリブタジエン、液状ポリ1,2-ブタジエンなどが好ましい例である。

有機過酸化物および架橋助剤の使用量は、組成

物中の(イ)成分あるいは(イ)成分と他のゴム質重合体の合計100重量部に対して、有機過酸化物の酸素量が0.001～0.1モルになるように算出して添加することが好ましく、0.001モル未満では充分な架橋がつかないので好ましくなく、一方0.1モルを超えて使用してもより以上の架橋は期待できず、経済的でないうえ、他の好ましくない副反応、例えば重合体の分解などを起こしやすいので好ましくない。

また、使用的架橋助剤の使用量は、架橋助剤中の不飽和二重結合量が、添加した有機過酸化物中の活性酸素量の1/4～40倍当量になるように選択して使用することが望ましい。1/4倍当量未満では、架橋助剤を添加したことによる架橋効率の向上という点からあまり期待できず、充分な架橋がつかないので好ましくなく、一方40倍当量を超えて使用してもより以上の架橋は期待できず、経済的でない。

(イ)成分または(イ)成分と(ロ)成分中のゴム質重合体中のゲル分は、エラストマー組成物

(III)を調製する条件下で(イ)成分または(イ)成分と(ロ)成分中のゴム質重合体のみの架橋試験を行い、そのゲル分を代用すればよい。

ここで、ゲル分の測定は、通常、シクロヘキサンを溶媒として用い、70℃で4時間抽出してゲル分を算出するが、同時に使用したゴム質重合体がシクロヘキサンに不溶の場合には、シクロヘキサンを用いて(イ)成分の可溶分を除去したのち、ゴム質重合体の良溶媒を使用し、再び抽出を行ってゲル分を算出する。

以上の本発明の(イ)成分および(ロ)成分を含有する熱可塑性エラストマー組成物は、通常の混練り装置、例えばラバーミル、プラベンドーミキサー、バンパリーミキサー、加圧ニーダー、二軸押し出し機などが使用できるが、密閉式あるいは開放式であっても、不活性ガスによって置換できるタイプが好ましい。

なお、混練り温度は、混合する成分がすべて溶融する温度であり、通常、140～300℃、好ましくは160～280℃の範囲であることが望

39

ましい。また、混練り時間は、構成成分の種類、量および混練り装置に依存するため一概に論じられないが、加圧ニーダー、バンパリーミキサーなどを混練り装置として使用する場合には、通常、約5～40分程度である。

さらに、混練りするにあたり、各成分を一括混練りしてもよく、また任意の成分を混練りしたのち、残りの成分を添加し混練りする多段分割混練り法をとることもできる。

次に、エラストマー組成物(IV)は、エラストマー組成物(I)のうち、特に(ロ)成分がポリオレフィン系樹脂であり、(ハ)成分として非芳香族プロセス油を含有するものである。

エラストマー組成物(IV)の(ロ)成分は、ポリオレフィン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂状重合体であり、具体的にはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルベンテン、ポリブテン-1などが好ましいものの例である。

エラストマー組成物(IV)の(イ)および(ロ)成分の比は、通常、(イ)成分10～90重量部、

40

(ロ)成分90～10重量部、好ましくは(イ)成分20～80重量部、(ロ)成分80～20重量部、さらに好ましくは(イ)成分25～7.5重量部、(ロ)成分7.5～2.5重量部(ただし、(イ)+(ロ)=100重量部)である。

(イ)成分が1.0重量部未満の場合は、ゴム弹性に乏しい組成物となるため好ましくなく、一方(イ)成分が9.0重量部を超えると組成物の耐熱性が低下するので好ましくない。

また、エラストマー組成物(IV)において使用される(イ)成分として特に好ましいものは、ブロックC1.0～7.0重量%、ブロックD9.0～30重量%からなるブロック共重合体であり、ブロックC中の1,2ビニル-1-ビニル結合含量が1.5%以下、ブロックDの1,2-ビニル結合含量が2.5～5.5%のものである。

エラストマー組成物(IV)で使用される(ハ)成分は、非芳香族系のプロセス油であり、具体的にはパラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルが好ましく使用できる。

41

42

(ハ) 成分の使用量は、通常、(イ) 成分と
(ロ) 成分の合計 100 重量部に対して 1~
300 重量部であり、好ましくは 5~200 重量
部、さらに好ましくは 10~150 重量部である。

(ハ) 成分が 1 重量部未満では、軟化効果が期待できず、一方 300 重量部を超えて使用した場合には、オイルのブリードの発生、強度低下が顕著となるので好ましくない。

エラストマー組成物 (IV) の製造には、通常の混練り装置が使用できるが、生産性を考慮した場合には、 $L/D = 2.5$ 以上の二軸押し出し機を用いて押し出し機途中から (ハ) 成分を圧入する方法によって連続的に製造することができるので最も好ましい。

次に、エラストマー組成物 (V) は、エラストマー組成物 (IV) と同一の組成物であるが、(イ) 成分を架橋する成分の存在下で剪断変形を与えるながら反応させ、(イ) 成分の少なくとも 10 重量 % がゲル化されてなるエラストマー組成物であり、エラストマー組成物 (IV) と比較して特に圧縮永

久歪みが優れることを特徴とするものである。

エラストマー組成物 (V) の構成成分および適正な使用量は、エラストマー組成物 (IV) の説明で記述した内容と同様である。

エラストマー組成物 (V) において使用される (イ) 成分を架橋する成分は、有機過酸化物と架橋助剤からなる系が好ましく、代表的な例は、エラストマー組成物 (III) の説明で記述した。

特に好ましい有機過酸化物としては、1 分間半減期温度が 170°C 以上のものであり、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルバーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルバーオキシ)ヘキシン-3、1, 3-ジ(1-ブチルバーオキシソプロピル)ベンゼンなどである。

また、特に好ましい架橋助剤としては、ジビニルベンゼン、ビスマレイミド、トリメチロールブロバントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、

4 3

ジアリルクロレンデートなどが挙げられ、これらの 1 種または混合物で使用される。

また、前記架橋助剤以外に、ラジカル捕捉型の化合物を併用することができ、この場合、より性能の優れた組成物を与えることがあり好ましい。

ラジカル捕捉型化合物とは、遊離ラジカルとの反応性に富み、遊離ラジカル捕捉により自身がラジカル源となるもの、あるいは分解して遊離ラジカルを発生するものであり、イオウ、イオウ化合物、p-キノン誘導体、p-キノンジオキシム誘導体、チオール基を含有する化合物などがあり、好ましく使用できる。具体的には、イオウ、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、ヘキサフルオロイソブロビリデンビスフェノール、ジヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキノン、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ベンゾキノン、2, 4, 6-トリメルカブト-S-トリアジン、ジベンゾチアジルジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジベンタメレンチウラムテトラスルフィドなどが好ましい

4 4

ものの例として挙げられ、単独あるいは混合して使用される。

有機過酸化物および架橋助剤の使用量は、エラストマー組成物 (III) の説明中で記述した内容と同様である。

有機過酸化物、架橋助剤とともにラジカル捕捉型化合物を併用する場合のラジカル捕捉型化合物の使用量 (モル) は、通常、使用する有機過酸化物中の活性酸素量の 1/20~2 倍当量である。

1/20 倍当量未満では添加効果が期待できず好ましくなく、一方 2 倍当量を超えて使用してもより以上の効果は期待できず不経済なばかりか、架橋効率が著しく低下したり、局部的なゲル化物の発生などの好ましくない現象が生じる。

エラストマー組成物 (V) 中の (イ) 成分は、少なくとも 10 重量 % がゲル化されていることが必要であり、好ましくは 15 重量 % 以上、さらに好ましくは 20 重量 % 以上がゲル化されていることが望ましい。ゲル量が 10 重量 % 未満では、架橋によるゴム的弾性の向上が乏しいため好ましく

4 5

—554—

4 6

ない。ゲル量は、エラストマー組成物(V)を製造する条件下で(イ)成分のみの架橋実験を行い、そのゲル分を代用してもよい。この場合には、通常、シクロヘキサンを溶媒として用い、70℃で4時間抽出してゲル分を算出する(以下、このゲル量を「シクロヘキサンゲル量」と略記する)。

より正確に組成物中のゲル量を算出するためには、デカリンを溶媒として用い、エラストマー組成物(V)を170℃で90分抽出し、そのゲル量を算出する。抽出は、2~3回デカリンを交換して行うことが望ましい(以下、この方法によるゲル量を「デカリンゲル量」と略記する)。

エラストマー組成物(V)の製造には、通常の混練り装置が使用できるが、生産性を考慮した場合には、二軸押し出し機を用いて連続的に生産することが最も好ましい。この場合には、押し出し機途中からオイルの圧入および有機過酸化物の添加を行う。そのために、押し出し機としては、L/D=3.0以上の長軸型が望ましい。

オイルの圧入および有機過酸化物の添加順序は

特に制限されないが、架橋にともなう負荷の増加を軽減させるためには、オイル圧入後、有機過酸化物を添加することが望ましい。

次に、エラストマー組成物(VI)は、(イ)成分、(ロ)成分としてポリオレフィン樹脂とオレフィン系共重合ゴム、およびさらに(ハ)成分として非芳香族系プロセス油を含有する組成物である。

(イ)成分、(ロ)成分中のポリオレフィン樹脂、および(ハ)成分は、エラストマー組成物(IV)の説明中で記述したものが好ましいものの例である。エラストマー組成物(VI)は、エラストマー組成物(IV)の組成に、オレフィン系共重合ゴムを加えたものであり、特に低硬度のエラストマー組成物である。ここで、(ロ)成分中のオレフィン系共重合ゴムとは、オレフィン化合物を主たる構成成分とするゴム状の重合体であって、具体的にはエチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレンジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ブテンジエンゴム、エチレン-

アクリレートゴム、塩素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレン、スチレン-ブタジエンゴムの水素添加物、ニトリルゴムの水素添加物などが好ましいものの例である。

これらのオレフィン系共重合ゴムは、単独あるいは混合して使用することができる。

エラストマー組成物(VI)の各成分の使用量は、(イ)成分5~9.5重量部、好ましくは1.5~8.5重量部、さらに好ましくは2.0~8.0重量部である。(イ)成分が5重量部未満では、力学的性質が劣り、強度不足の組成物となるため好ましくない。一方、(イ)成分が9.5重量部を超えて使用した場合には、組成物の耐熱性が低下することがあるので好ましくない。

また、(ロ)成分中のポリオレフィン樹脂とオレフィン系共重合ゴムの比率は、通常、ポリオレフィン樹脂/オレフィン系共重合ゴム=1.0~9.0重量% / 9.0~1.0重量%、好ましくは1.5~8.5重量% / 8.5~1.5重量%、さらに好ましくは2.0~8.0重量% / 8.0~2.0重量%である。

ポリオレフィン樹脂が1.0重量%未満、オレフィン系共重合ゴムが9.0重量%を超えると、力学的性質が劣るため好ましくない。一方、ポリオレフィン樹脂が9.0重量%を超えると、オレフィン系共重合ゴムが1.0重量%未満の場合には、オレフィン系共重合ゴムを配合する目的である低硬度化が不充分であるので好ましくない。

また、組成物(VI)中における(ロ)成分の使用量は、通常、9.5~5重量部、好ましくは8.5~1.5重量部、さらに好ましくは8.0~2.0重量部(ただし、(イ)+(ロ)=1.00重量部)である。(ロ)成分が9.5重量部を超える場合には力学的性質が不良となりやすいので好ましくなく、一方5重量部未満では低硬度化が不充分となりやすく、また組成物の耐熱性が低下するため好ましくない。

さらに、組成物(VI)中の(ハ)成分の使用量は、(イ)成分と(ロ)成分の合計1.00重量部に対して、1~4.00重量部であり、好ましくは5~3.00重量部、さらに好ましくは1.0~

250重量部である。(ハ)成分の使用量が1重量部未満では、軟化効果が期待できず、一方400重量部を超えて使用した場合には、オイルのブリードの発生、強度低下が顕著となるため好ましくない。

エラストマー組成物(VI)の製造には、通常の混練り装置が使用できるが、生産性を考慮した場合には、二軸押し出し機を用いた連続生産が最も好ましい。

二軸押し出し機を用いてエラストマー組成物(VI)を製造する場合には、(イ)成分と(ロ)成分を混合して溶融させ、途中から(ハ)成分を圧入してもよいし、(ロ)成分のみを溶融混合し途中から(イ)成分および(ハ)成分を添加してもよい。

次に、エラストマー組成物(VII)は、エラストマー組成物(VI)と同一の組成であるが、(ロ)成分中のオレフィン系共重合ゴムを架橋する架橋剤の存在下、剪断変形を与えるながら反応させ、組成物中のオレフィン系共重合ゴム成分の少なくとも

も10重量%がゲル化されてなる熱可塑性エラストマー組成物であり、エラストマー組成物(VI)と比較して特に力学的強度、圧縮永久歪みが優れることを特徴とするものである。

エラストマー組成物(VII)の構成成分および適正は使用量は、エラストマー組成物(VI)の説明で記述した内容と同様であるが、(ロ)成分中のオレフィン系共重合ゴムとしては、分子中に適当量の不飽和結合を有するエチレン-ブロビレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、各種部分水素添加ゴムなどが特に好ましいものの例である。(ロ)成分中のオレフィン系共重合ゴムを架橋する架橋剤としては、通常のゴムの架橋に使用されるものであり、エラストマー組成物(II)の説明において詳細に記述されている。

エラストマー組成物(VII)においては、イオウ加硫系、アルキルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂などの樹脂架橋剤、あるいはエラストマー組成物(IV)において記述した有機過酸化物と架橋助剤からなる組合せなどが好ましく使用される。

5 1

これらの架橋剤の使用量は、目的とする最終組成物に要求される性能によって適宜定めることができるが、イオウ加硫系、樹脂架橋剤の場合には、通常、オレフィン系共重合ゴム100重量部に対して主たる架橋剤0.1~8重量部、加硫促進剤0.1~10重量部、加硫促進助剤0.5~10重量部、活性剤0.5~10重量部、架橋助剤0.1~10重量部の範囲であり、前述の文献などを参考として決定することが望ましい。

有機過酸化物および架橋助剤として好ましいものの例は、エラストマー組成物(IV)において説明した。また、エラストマー組成物(IV)と同様にエラストマー組成物(VII)においても、ラジカル捕捉型化合物を併用することが好ましく、好ましいものの例としては、エラストマー組成物(IV)の説明中に記載したものが挙げられる。

有機過酸化物の使用量は、通常、(ロ)成分のオレフィン系共重合ゴム100重量部に対して、有機過酸化物の活性酸素量が0.001~0.2モルになるように算出して添加することが好まし

5 2

い。有機過酸化物の活性酸素量が0.001モル未満では充分な架橋がかからないので好ましくなく、一方0.2モルを超えて使用してもより以上の架橋は期待できず経済的でない。

架橋助剤の使用量は、架橋助剤中の不飽和二重結合量が使用する有機過酸化物中の活性酸素量の1/4~40倍当量になるように選択して使用することが望ましい。1/4倍当量未満では、架橋助剤を添加したことによる架橋効率の向上という点があり期待できず、充分な架橋がかからないので好ましくない。一方、40倍当量を超えて使用してもより以上の架橋は期待できず、経済的でない。

ラジカル捕捉型化合物の使用量は、使用する有機過酸化物の活性酸素量の1/20~2倍当量である。1/20倍当量未満では、添加効果が期待できないため好ましくない。一方、2倍当量を超えて使用した場合には、架橋効率の著しい低下、または局部的なゲル化物の発生などの好ましくない現象が生じる可能性があり、またより以上の効

果も期待できないため経済的でない。

エラストマー組成物(VII)は、(ロ)成分中のオレフィン系共重合ゴムが少なくとも10重量%ゲル化されていることが必要であり、好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上がゲル化されていることが望ましい。ゲル量が10重量%未満の場合には、ゴム的弹性に乏しい組成物となるので好ましくない。

ゲル量は、エラストマー組成物(VII)を製造する条件下で(ロ)成分中のオレフィン系共重合ゴムのみの架橋実験を行い、そのゲル分を代用してもよい。この場合には、通常、シクロヘキサンを溶媒として用い、70℃で4時間抽出してゲル分を算出する。より正確に組成物のゲル量を算出するためには、デカリンを溶媒として用い、エラストマー組成物(VII)を170℃で90分抽出し、そのゲル量を算出する。抽出には、2~3回デカリンを交換して行うことが望ましい。

エラストマー組成物(VII)の製造には、通常の混練り装置が使用できるが、生産性を考慮した場

合には、二軸押し出し機を用いることが望ましい。

例えば、全ての重合体成分((イ)~(ロ)成分)をあらかじめ混合し、オイルの圧入、架橋剤の添加を押し出し機の途中から行ってもよいし、(ロ)成分を混練り、架橋後、(イ)成分とオイルを圧入してもよいが、(ロ)成分を混練り後、オイルの一部を圧入し、架橋剤を添加、その後、(イ)成分を添加し、再びオイルを圧入する順序で製造する方法が最も好ましい。

次に、エラストマー組成物(VII)は、組成物(1)の(イ)成分、(ロ)成分として(A)カルボン酸誘導体および/またはエポキシ誘導体からなる成分を共重合、あるいはグラフト化したオレフィン系重合体、またはブロック状に結合した重合体、および(B)ポリアミド系重合体もしくはポリエステル系重合体から選ばれる少なくとも1種の重合体を必須の組成とするものであり、(イ)成分と(ロ)成分の合計100重量部に対して、さらに(ハ)成分として軟化剤1~400重量部を配合してなるエラストマー組成物である。

エラストマー組成物(VII)中の(ロ)成分中の(A)成分は、(B)成分と(イ)成分の混和性を改良する目的で添加されるものであり、カルボン酸誘導体および/またはエポキシ誘導体などの官能基を有する成分を共重合、あるいはグラフト化したオレフィン系重合体、またはかかる重合体に他の重合体がグラフト状あるいはブロック状に結合した重合体である。(A)成分中のカルボン酸誘導体とは、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などが好ましいものの例である。

エポキシ誘導体としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどが好ましいものの例である。

これらのカルボン酸誘導体、エポキシ誘導体が共重合、あるいはグラフト化されるオレフィン系重合体としては、炭素数が2~4の α -モノオレフィンを主たる構成成分とする重合体、あるいは共役ジエンを主たる構成成分とする重合体を水素添加して得られる重合体であり、具体的にはポリ

エチレン、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、水素化ポリブタジエン、水素化ブタジエン-スチレン共重合体などが好ましいものの例である。

カルボン酸誘導体および/またはエポキシ誘導体が共重合体あるいはグラフト化したオレフィン系重合体に、グラフト状あるいはブロック状に結合する他の重合体は、官能基成分の反応性のコントロールあるいは混和性のコントロールのために加えられるものであり、その種類は特に制限されるものではなく、アクリル系重合体、スチレン系重合体などが適宜使用される。

(A)成分の具体例としては、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、アリルグリシジルエーテル変性ポリエチレン、アリルグリシジルエーテル変性ポリブロピレン、アリルグリシジルエーテル変性エチレン-ブロピレン共重合体、エチレン-グリシジル

メタクリレート共重合体にポリメチルメタクリレートがグラフト化したもの、エチレングリシジルメタクリレート共重合体にポリスチレンがグラフト化したもの、エチレングリシジルメタクリレート共重合体にスチレンーアクリロニトリル共重合体がグラフト化したものなどが好ましいものの例として挙げられる。

また、(ロ)成分中の(B)成分は、ポリアミド系重合体、ポリエスチル系重合体の群から選ばれた少なくとも1種の重合体であり、具体的にはナイロン6、ナイロン6、6、ナイロン4、6、ナイロン11、ナイロン12などのポリアミド、熱可塑性ポリアミドエラストマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエスチル、熱可塑性ポリエスチルエラストマーなどが好ましいものの例である。

(ロ)成分中の(A)成分と(B)成分の割合は、通常、(A)成分が0.5~5.0重量%、好ましくは0.5~4.0重量%、さらに好ましくは0.5~3.0重量%である。(ロ)成分中におい

て、(A)成分が0.5重量%未満では、混和性改良効果が乏しく、一方5.0重量%を超えて使用しても、より以上の効果は期待できず経済的でない。

また、エラストマー組成物(VII)は、(ロ)成分として(A)成分と(B)成分を必須とするものであるが、(ロ)成分として他の成分、例えばゴム状成分を含んでいてもよい。ゴム状成分の添加は、組成物の硬度低下に効果があるため、軟質の組成物が必要な場合には好ましい方法である。

(ロ)成分としてゴム状成分を加える場合、加えるゴムの性状は特に限定はされないが、(ロ)成分としては(B)成分を少なくとも1.0重量%、好ましくは1.5重量%、さらに好ましくは2.0重量%含有するように配合することが好ましい。

(B)成分が1.0重量%未満になると、ゴム状成分を加えると組成物の耐熱性が低下することがあるため好ましくない。また、配合されるゴム状成分は、必要に応じて架橋することができる。

適当な架橋方法は、配合後、混練り中に架橋剤

5 9

を添加して動的に架橋してもよいし、あるいはあらかじめ適度に架橋したゴム状成分を配合してもよい。ゴム状成分を架橋することにより、組成物の圧縮永久歪が向上する傾向があるため好ましい。

組成物中の(イ)成分および(ロ)成分の割合は、通常、(イ)成分5~9.5重量部、(ロ)成分9.5~5重量部、好ましくは(イ)成分1.0~9.0重量部、(ロ)成分9.0~1.0重量部、さらに好ましくは(イ)成分1.5~8.5重量部、(ロ)成分8.5~1.5重量部(ただし、(イ)+(ロ)=1.00重量部)である。(イ)成分が5重量部未満、(ロ)成分が9.5重量部を超える場合には、硬質の組成物となり柔軟性に劣るため好ましくない。一方、(イ)成分が9.5重量部を超える、(ロ)成分が5重量部未満の場合には、組成物の耐熱性が不足するため好ましくない。

エラストマー組成物(VII)において使用される(ハ)軟化剤は、ポリアミド用またはポリエスチル用可塑剤、あるいは非芳香族プロセス油である。可塑剤としては、フタル酸エスチル類、トリメ

6 0

リット酸エスチル類、リン酸エスチル類などが好ましく使用できる。また、非芳香族プロセス油としては、バラフィン系オイル、ナフテン系オイルが好ましく用いられる。これらの(ハ)軟化剤は、エラストマー組成物(VII)をさらに低硬度化する必要がある場合に適宜使用されるものであり、その使用量は、通常、(イ)成分および(ロ)成分の合計1.00重量部に対して、0~4.00重量部、好ましくは5~3.00重量部、さらに好ましくは1.0~2.50重量部である。4.00重量部を超えて使用した場合には、軟化剤のブリード、組成物の強度低下が顕著になるため好ましくない。

エラストマー組成物(VII)の製造には、通常の混練り装置が使用できるが、生産性を考慮した場合には二軸押し出し機を用いることが望ましい。

この場合、混練りの方法は特に限定されないが、(ハ)成分は組成物中の重合体成分が溶融後、押し出し機途中から添加される形態が望ましい。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物(I)~(VII)には、必要に応じて各種添加剤、例えば老

化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、銅害防止剤などの安定剤、シリカ、タルク、カーボン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラス繊維などの無機系充填剤、木粉、コルク粉末、セルロースパウダー、ゴム粉などの有機系充填剤などを配合して用いることができる。

また、熱可塑性エラストマー組成物(Ⅰ)～(Ⅲ)には、前記添加剤とともに可塑剤、オイルなどの軟化剤を配合して使用することもできる。

(実施例)

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、本発明は、かかる実施例により限定されるものではない。

なお、実施例中において、部および%は、特に断らない限り重量基準である。

実施例中の引張強度、破断伸び、100%伸張時永久伸び、圧縮永久歪および硬度の測定は、

JIS K 6301に準じて測定した。また、ゴムのゲル量の測定は、前記した方法に基づいた。

実施例1～10、比較例1～4〔組成物(Ⅰ)

6 3

マ- (Ⅱ)、実施例9～10は、同エラストマー組成物(Ⅲ)に関する実施例であり、いずれも(イ)水添ジエン系重合体の優れた性質を反映した組成物であることが分かる。

これに対し、比較例1～2は、(イ)水添ジエン系重合体を使用しない場合であり、破断伸びが低く、また硬度が高く、永久伸びも劣る。

また、比較例3は、(イ)成分のみからなり、破断強度が劣り実用的でない。

さらに、比較例4は、(イ)成分としてスチレノーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物(SEBS、クレイトンG 1650)を用いたもので、伸び、圧縮永久歪などが劣る。

実施例11～14および比較例5～7〔組成物(Ⅳ)に関する実験例〕

第3表に示す配合処方を用い、L/D=3.2、5の二軸押し出し機(池貝製作所製、PCM-45)を用いて組成物を製造し、得られたペレットを用い、一辺10cmの成形品を射出成形した。測定用の試験片は、ダンベルカッターで

～(Ⅲ)に関する実験例〕

第1表に示す配合処方を用い、190℃に温度調整されたラボプラストミルに、(イ)水添ジエン系重合体、ならびに(ロ)熱可塑性重合体および/またはゴム質重合体を添加し、80rpmで10分間混合した。この混合物を排出し、熱ロールでシート化したのち、プレス成形して、一辺10cmの正方形の板とし、ダンベルカッターで切り抜いて測定用の試験片とした。

なお、架橋剤を添加する場合には、(イ)成分および(ロ)成分が完全に溶融したのを確認したのち、添加した。この場合、架橋剤添加後、80rpmで混合を続行し、ラボプラストミルに付属のトルクメーターで軸トルクを観察し、最大トルク値を示した時点から3分間、混合を続行し、排出した。多くの場合、架橋剤添加から排出までの時間は、20分以内であった。

結果を第1表に示す。

第1表中、実施例1～5は、本発明のエラストマー組成物(Ⅰ)、実施例7～8は、同エラスト

6 4

切り抜いて作製した。二軸押し出し機での製造は、まず(イ)成分と(ロ)成分を混合(ドライブレンド)後、押し出し機に通し、混合物が均一溶融している状態で、(ハ)成分を途中から圧入する方法を用いた。結果を第2表に示す。

第2表から明らかのように、エラストマー組成物(Ⅳ)は、低硬度でゴム的弾性、力学的特性の優れたエラストマーであることが分かる。

これに対し、比較例5は、規定量を超える軟化剤を使用した例であり、オイルのブリードが激しく、成形不能であった。また、比較例6～7は、本発明の(イ)成分の代わりにクレイトンG 1650を使用した例である。このものの硬度、力学的特性は、本発明のエラストマー組成物とほぼ同等であるが、圧縮永久歪に劣るため、エラストマーとしての使用には不適当である。

実施例15～18および比較例8～10〔組成物(Ⅴ)に関する実験例〕

第3表に示す配合処方を用い、二軸押し出し機(日本製鋼機製、TEX-44)を用いて組成物

6 5

6 6

を製造し、得られたペレットを用い、一辺 10 cm の成形品を射出成形した。測定用の試験片は、ダンベルカッターで切り抜いて作製した。二軸押し出し機での製造は、まず(イ)成分と(ロ)成分および架橋助剤をドライブレンド後、二軸押し出し機に通し、混合物が均一に溶融した状態で途中より(ハ)成分の圧入および架橋剤(有機過酸化物)を添加した。なお、(ハ)成分の圧入と架橋剤の添加順序は、特に限定されない。

結果を第3表に示す。

第3表より明らかなように、本発明のエラストマー組成物(V)は、特に圧縮永久歪が改良され、エラストマーとしての性能が向上していることが分かる。これに対し、比較例8は、規定量を超える架橋剤を使用した例である。(イ)成分のゲル化が激しく、射出成形不能であった。また、比較例9～10は、本発明の(イ)成分の代わりにクレイトンG1650を使用した例である。これらのものの硬度、力学的特性は、本発明のエラストマー組成物とほぼ同等であるが、圧縮永久歪の改

良効果は不充分であった。

実施例19～22および比較例11～13〔組成物(VI)に関する実験例〕

第4表に示す配合処方を用い、二軸押し出し機(池貝制作所製、PCM-45)を用いて組成物を製造し、得られたペレットを用い、一辺10 cmの成形品を射出成形した。測定用の試験片は、ダンベルカッターで切り抜いて作製した。二軸押し出し機での製造は、まず(イ)成分と(ロ)成分とをドライブレンド後、二軸押し出し機に通し、混合物が均一に溶融した状態で途中より(ハ)成分を圧入した。結果を第4表に示す。

第4表より明らかなように、本発明のエラストマー組成物(VI)は、極めて低硬度の組成物であり、圧縮永久歪も充分であり、エラストマーとしての使用に適するものである。

これに対し、比較例11は、規定量を超えるオイルを配合した例であり、オイルのブリードが激しく成形不能であった。また、比較例12～13は、本発明の(イ)成分の代わりにクレイトンG

67

1650を使用した例である。これらのものの硬度、力学的特性は、本発明のエラストマー組成物とほぼ同等であるが、圧縮永久歪に劣り、エラストマーとしての使用は不適当であった。

実施例23～26および比較例14～16〔組成物(VII)に関する実験例〕

第5表に示す配合処方を用い、二軸押し出し機(日本製鋼所製、TEX-44)を用いて組成物を製造し、得られたペレットを用い、一辺10 cmの成形品を射出成形した。測定用の試験片は、ダンベルカッターで切り抜いて作製した。

結果を第5表に示す。第5表より明らかなように、本発明のエラストマー組成物(VII)は、従来のTPOにはない超低硬度のエラストマー組成物を提供するものであり、特に力学的特性、圧縮永久歪に優れたものである。

これに対し、比較例14は、規定量を超える軟化剤を配合した例であり、オイルのブリードが激しく成形不能であった。また、比較例15は、(イ)成分を使用しなかった例であるが、力学的

68

特性が不良であり、実用に適さない。さらに、比較例16は、(イ)成分の代わりにクレイトンG1650を用いた例であり、力学的特性、硬度はほぼ同等であるが、圧縮永久歪が劣る。

実施例27～30および比較例17～19〔組成物(VIII)に関する実験例〕

第6表に示す配合処方を用い、二軸押し出し機(池貝制作所製、PCM-45)を用いて組成物を製造し、得られたペレットを用い、一辺10 cmの成形品を射出成形した。測定用の試験片は、ダンベルカッターで切り抜いて作製した。

結果を第6表に示す。第6表より明らかなように、本発明のエラストマー組成物(VIII)は、力学的特性に優れ、圧縮永久歪に優れたものである。

これに対し、比較例17は、(A)成分を欠くものであり、力学的特性に劣る。

また、比較例18～19は、(イ)成分の代わりにクレイトンG1650を用いた例であり、力学的特性はほぼ同等であるが、圧縮永久歪に劣り、エラストマーとして実用に適さない。

69

70

第1表

配合方法	実施例												比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4		
(1) 成形速度部	BL-1 ^a	BL-1 ^a	BL-1 ^a	BL-2 ^a	BL-1 ^a	BL-2 ^a	BL-2 ^a	BL-2 ^a	BL-3 ^a	BL-3 ^a	-	-	BL-2 ^a	SEBS ^a	* 1) N-1-メタブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェノアミド	* 1) N-1-メタブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェノアミド
(2) 成分	PE ^a	PE ^a	PE ^a	PE ^a	PE ^a	* 2) 2-ヒス-ベンゾチアゾルジスルフィド	* 2) 2-ヒス-ベンゾチアゾルジスルフィド									
熱可塑性樹脂部	PE ^a	PE ^a	PE ^a	PE ^a	PE ^a	* 3) ジ-1-ブチルバーキサイド	* 3) ジ-1-ブチルバーキサイド									
ゴム質合体樹脂部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	* 4) ドラリルシスレート	* 4) ドラリルシスレート
架橋剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	* 5) 下記記載の各種のホジエン系混合体	* 5) 下記記載の各種のホジエン系混合体
イオウ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	* 6) ポリ酢酸乙酸銀、ポリエチレンゴム-5 ¹	* 6) ポリ酢酸乙酸銀、ポリエチレンゴム-5 ¹
BBS ^a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	* 7) ポリ酢酸乙酸銀、ポリプロピレンMA-7 ¹	* 7) ポリ酢酸乙酸銀、ポリプロピレンMA-7 ¹
MBTS ^a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	* 8) 日本合成ゴム難燃、エチレン-ブテンゴム、2041P	* 8) 日本合成ゴム難燃、エチレン-ブテンゴム、2041P
トリエチルチトランジン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	* 9) 下記記載のホジエン系混合体	* 9) 下記記載のホジエン系混合体
t-BPO ^a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	* 10) エチレン-ブテン共混合体にアクリロニトリル-チトランジム共混合体のグラフトしたゴム	* 10) エチレン-ブテン共混合体にアクリロニトリル-チトランジム共混合体のグラフトしたゴム
TAC ^a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	* 11) 日本合成ゴム難燃、EP02P	* 11) 日本合成ゴム難燃、EP02P
物理的性質	110	150	100	250	140	240	220	200	190	140	100	110	110	222	-	-
引張強度 (kg/cm ²)	800	910	750	800	820	880	850	700	750	340	140	1,000	210	-	-	-
破断伸び (%)	33	36	37	13	34	14	12	11	13	16	45	56	10	45	* 5	30/140/30
100%伸長持続伸び (%) (JIS A)	65	88	75	75	86	72	69	72	68	95	96	98	* 9	13	80	60/120/60
ゴムの割れ量 (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	* 14	10	56	25/200/25

* 1) N-1-メタブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェノアミド

* 2) 2-ヒス-ベンゾチアゾルジスルフィド

* 3) ジ-1-ブチルバーキサイド

* 4) ドラリルシスレート

* 5) 下記記載の各種のホジエン系混合体

* 6) ポリ酢酸乙酸銀、ポリエチレンゴム-5¹* 7) ポリ酢酸乙酸銀、ポリプロピレンMA-7¹

* 8) 日本合成ゴム難燃、エチレン-ブテンゴム、2041P

* 9) 下記記載のホジエン系混合体

* 10) エチレン-ブテン共混合体にアクリロニ

トリル-チトランジム共混合体のグラフト

したゴム

* 11) 日本合成ゴム難燃、EP02P

* 12) 日本合成ゴム難燃、EP57P

* 13) 無水マレイン酸が2%グラフトしたエチ

レン-プロピレン共混合ゴム

* 14) 下記記載のホジエン系混合体

* 15) シエラ出張クリートンG1650

第2表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
配合割合	BL-4 60	BL-5 60	BL-6 70	BL-6 80	BL-4 60	SEBS 70				
(1) 成形初期 部	PP 40	TPX 40	PP 30	PP 20	PP 40					
(2) 成分 熱可塑性樹脂類 部	Ph-90 70	Ph-90 70	Ph-90 50							
ゴム質複合体種類 部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(3) 成分 軟化初期類 部	Ph-90 70	Ph-90 70	Ph-90 50							
物理 引張強度 (kg/cm ²)	240	230	260	180	210	190	190	190	190	190
破断伸長率 (%)	750	680	800	950	640	750	750	750	750	750
田舎永久歪 (%)	45	42	45	40	40	40	40	40	40	40
硬度 (JIS A)	80	83	78	60	80	77	77	77	77	77

ブロックC中 の、2-ヒニル 結合合量 (%)	45/210/45	98
*16	12	35
*17	12	33
*18	13	40

- * 19) 三井石油化学製品、ポリメチルベンゼン
- * 20) 出光石油化学製品、バラフィン系オイル
- * 21) 70°C×2時間の測定値
- * 22) 化成スチーラー供試、2. 5-ジメチル-2. 5-ジ(1-アブチルバーオキシ)ヘキサン
- * 23) ビスマレイミド
- * 24) ハイドロキノン
- * 25) シクロヘキサンゲル量

第3表

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
配合割合	BL-4 60	BL-5 60	BL-6 70	BL-6 70	BL-4 60	BL-4 60
(1) 成形初期 部	PP 40					
(2) 成分 熱可塑性樹脂類 部	Ph-90 70	Ph-90 70	Ph-90 70	Ph-90 70	Ph-90 70	Ph-90 70
ゴム質複合体種類 部	-	-	-	-	-	-
(3) 成分 軟化初期類 部	Ph-90 70	Ph-90 70	Ph-90 70	Ph-90 70	Ph-90 70	Ph-90 70
物理 引張強度 (kg/cm ²)	0.4 0.7 0.05	0.4 0.7 0.05	0.4 0.7 0.05	0.4 0.7 0.05	0.4 0.7 0.05	0.4 0.7 0.05
破断伸長率 (%)	カヤヘキサド BM1** HQ**	カヤヘキサド BM1** HQ**	カヤヘキサド BM1** HQ**	カヤヘキサド BM1** HQ**	カヤヘキサド BM1** HQ**	カヤヘキサド BM1** HQ**
硬度 (JIS A)	640	660	650	650	650	650
ゴムのゲル量 (%)	32	31	30	30	33	30

第4表

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
配合配方	BL-4 40	BL-5 40	BL-6 40	BL-6 40	BL-4 40	BL-5 40	BL-6 40	BL-6 40	BL-4 40	BL-5 40	SEBS 40
(1) 成分	PP 20	PP 20	PP 20	PP 20	PP 40	SEBS 40					
(2) 成分	ゴム組合せ樹脂部	ゴム組合せ樹脂部	ゴム組合せ樹脂部	ゴム組合せ樹脂部	ゴム組合せ樹脂部	ゴム組合せ樹脂部	ゴム組合せ樹脂部	ゴム組合せ樹脂部	ゴム組合せ樹脂部	ゴム組合せ樹脂部	SEBS 40
燃可塑性樹脂部	PE 100	PE 150	PE 200	PE 250	PE 300	PE 350	PE 400	PE 450	PE 500	PE 550	PP 20
物性	引張強度 (kg/cm ²)	100	80	60	40	65	40	65	2.0	2.0	2.5
破断伸び (%)	800	850	900	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	3.0	3.0	4.0
田舎永久歪 (%)	50	48	43	41	41	41	41	41	0.4	0.4	0.6
硬度 (JIS A)	50	40	30	20	20	20	20	20	6.0	6.0	6.0

* 26) 日本合成ゴム株式会社 PP98A

第5表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
配合配方	BL-4 40	BL-5 40	BL-6 40	BL-6 40	BL-6 40	BL-6 40
(1) 成分	PP 20	PP 20	PP 20	PP 20	PP 20	PP 20
(2) 成分	燃可塑性樹脂部	燃可塑性樹脂部	燃可塑性樹脂部	燃可塑性樹脂部	燃可塑性樹脂部	燃可塑性樹脂部
ゴム組合せ樹脂部	EPDM 40	EPDM 40	EPDM 40	EPDM 40	EPDM 40	EPDM 40
(3) 成分	PE 100	PE 150	PE 200	PE 250	PE 300	PE 350
物性	引張強度 (kg/cm ²)	140	110	85	65	55
破断伸び (%)	650	680	700	750	800	800
田舎永久歪 (%)	28	27	26	25	25	25
硬度 (JIS A)	53	42	30	21	15	15
ゴムのゲル量 (%)	90	90	95	98	98	98

* 27) 日本合成ゴム、協和高分子

第6表

組合せ方	実験17			実験18			実験19			比較17			比較18			比較19		
	(1) 成分種類	BL-4 ^{**1}	BL-5 ^{**1}	BL-6 ^{**1}	BL-6 ^{**1}	BL-6 ^{**1}	BL-4 ^{**1}	BL-4 ^{**1}	BL-4 ^{**1}	SEBS ^{**1}								
(ロ) 成分種類	PE-MAH	60	70	50	40	50	60	60	60	50	40	50	50	50	50	50		
(A) 成分種類	PP-MAH	**2	**2	**2	**2	**2	**2	**2	**2	**2	**2	**2	**2	**2	**2	**2		
(B) 成分種類	PA6 ^{**3}	30	20	**3	**3	**3	**3	**3	**3	**3	**3	**3	**3	**3	**3	**3		
ゴム質複合体種類	部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
物性	引張強度 (kg/cm ²)	350	360	300	260	120	230	240	240	230	230	230	230	230	230	230		
	機械伸び (%)	650	530	600	650	100	580	580	580	580	580	580	580	580	580	580		
	圧縮永久歪 (%)	**4	55	50	45	45	55	75	75	75	75	75	75	75	75	75		
	硬度 (JIS A)	98	95	95	93	90	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98		

〔発明の効果〕

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、本質的に優れた熱可塑性エラストマーでありながらこれまで実用化されなかったE-E-B系TPEを用いた新規な組成物であり、産業界から寄せられる様々な要求性能に幅広く対応できるものである。

その具体的用途として、自動車車両部品としては内装表皮材、ラックアンドピニオンブーツ、ペローズ、パキュームコネクター、チューブ、サイドモール、ヘッドレスト、レギュレーター、アームレスト、シフトレバーブーツ、ウェザーストリップ、エアスピライバー、サスペンションブーツ、ベルトカバー、ホイルカバー、ノブ類、バンパー、サイトシールド、バンバーモールなど、工業部品としては、油圧ホース、エアチューブ、ゴムホース、アウトカバー、各種ガスケット、コンテナ、オーリング、バッキング材、キーボード材など、また各種カラータイル、床材、家具、家電表皮材、電動防止材、スポーツ用品、特にグリップ表皮材などに使用できる。

また、形状記憶樹脂としての性能にも優れるものであり、機械部品、ジョイント材などに使用できるものである。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社
代理人 弁理士 白井重隆

*28) 無ホマレイン酸銀塗料リエチレン

*29) 日本油蔵機械 モティバーA4200

*30) 無ホマレイン酸銀塗料リプロピレン

*31) ナイロン6

*32) ポリブレンテレフタレート

*33) ポリアミドエラストマー

*34) ポリエスルエラストマー

第1頁の続き

⑤Int. Cl. 5	識別記号	府内整理番号
C 08 L 67/02	L P B	8933-4 J
77/00	L Q S	9053-4 J
101/00	L S Y	8016-4 J

⑦発明者 寺本 俊夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑦発明者 長谷川 稔 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

手続補正書(自発)

平成2年10月15日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第110477号

2. 発明の名称

熱可塑性エラストマー組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区築地2丁目11番24号

以上

名称(417)日本合成ゴム株式会社

代表者 朝倉 龍夫

4. 代理人 郵便番号105

住所 東京都港区虎の門1丁目25番11号
進藤ビル2階

電話 03(580)5908

氏名(8522)弁理士白井重隆



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1)明細書第77頁最終行の後に、次の文章を加入する。

「さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、酸素、二酸化炭素などのガス透過性が優れています。医療用器具に使用でき、特に血液バッグ、輸液管、カテーテル、シリソジのガスケットなどに好適に使用できる。」

方
式
審
査
広
汎



1

2